



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 199 20 354 A 1**

51 Int. Cl.⁷:
G 03 C 7/26
G 03 C 7/392
G 03 C 1/09

21 Aktenzeichen: 199 20 354.7
22 Anmeldetag: 4. 5. 1999
43 Offenlegungstag: 9. 11. 2000

DE 199 20 354 A 1

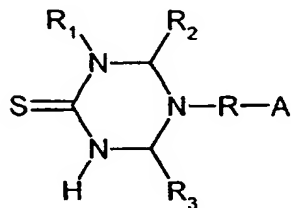
71 Anmelder:
Agfa-Gevaert AG, 51373 Leverkusen, DE

72 Erfinder:
Bergthaller, Peter, Dr., 51467 Bergisch Gladbach, DE;
Borst, Hans-Ulrich, Dr., 50189 Elsdorf, DE;
Siegel, Jörg, Dr., 51061 Köln, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial

57 Ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger und wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, deren Silberhalogenidemulsion mit (a) Schwefel abgebenden und (b) Selen und/oder Tellur abgebenden Verbindungen gereift und mit einer Verbindung der Formel (I) stabilisiert ist



(I),

worin
A eine saure Gruppe,
R ein aliphatisches Brückenglied mit 1 bis 5 C-Atomen,
R₁ H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und
R₂ und R₃ unabhängig voneinander H oder CH₃ bedeuten,
zeichnet sich durch erhöhte Empfindlichkeit aus.

DE 199 20 354 A 1

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit farbsensibilisierten Silberhalogenidschichten, das erhöhte Empfindlichkeit aufweist. Insbesondere betrifft die Erfindung ein farbfotografisches Aufnahme- oder Kopiermaterial, das erhöhte Empfindlichkeit dadurch aufweist, daß mindestens eine der verwendeten spektral sensibilisierten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen mit einer Selenverbindung gereift und mit einer Hexahydro-s-triazin-2-thion-Verbindung, bzw. einem Salz davon, stabilisiert ist.

Es ist bekannt, daß spektral sensibilisierte Emulsionen zu hoher Empfindlichkeit gereift werden können, indem bei der sogenannten chemischen Reifung neben Schwefel abgebenden Verbindungen auch Selen oder Tellur abgebende Verbindungen auf die Oberfläche der Silberhalogenidkristalle aufgebracht werden, die imstande sind, Reitkeime und/oder Empfindlichkeitszentren aufzubauen. Daneben können einige dieser Verbindungen auch Defektelektronen abfangen und die defektelektronen-induzierte Desensibilisierung unterdrücken.

Es ist jedoch bekannt, daß bei der chemischen Reifung mit Selen- oder Tellurverbindungen vielfach zwar Emulsionen mit hoher Empfindlichkeit, aber auch mit flacher Gradation entstehen, und daß die Reifung mit Selen- oder Tellurverbindungen in vielen Fällen mit einem Anstieg des Schleiers verbunden ist. Dies führt dazu, daß so hergestellte Emulsionen für bestimmte hochempfindliche farbfotografische Materialien unbrauchbar werden.

Es ist auch bekannt, daß bestimmte Stabilisatoren aus den Reihen der Mercaptotetrazole, der Mercaptothiadiazole und der 3-Mercapto-1,2,4-triazole dazu geeignet sind, der Schleier erzeugenden Wirkung von Selenverbindungen in der chemischen Reifung entgegenzuwirken. Auch einfache Mercaptoazole sind als Stabilisatoren für die Selen- oder Tellurreifung beschrieben.

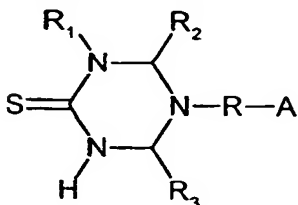
Allerdings geht dann ein Teil der gewonnenen Empfindlichkeit wieder verloren.

Es wurde überraschend gefunden, daß Hexahydro-s-triazin-2-thione, die eine saure Gruppe tragen, in hervorragender Weise dazu geeignet sind, der schleiererzeugenden Wirkung von Selen- oder Tellurverbindungen in der chemischen Reifung und danach entgegenzuwirken, ohne daß die gewonnene Empfindlichkeit für den Stabilisierungseffekt geopfert werden muß. Darüberhinaus kann bei Anwendung der erfindungsgemäßen Hexahydro-s-triazin-2-thion-Verbindungen auf hochempfindliche Silberchlorid-, Silberbromid- oder Silberbromidiodidemulsionen in hochempfindlichen Aufnahmematerialien neben einer erhöhten Empfindlichkeit auch eine verbesserte Haltbarkeit der spektralen Sensibilisierung festgestellt werden, wobei die spektral sensibilisierte Empfindlichkeit bei der Lagerung nicht zurückgeht und die Farbrennung und die Entwickelbarkeit des latenten Bildes nicht beeinträchtigt werden.

Die chemische Reifung wird bevorzugt unter Beteiligung von Gold(I)-verbindungen, z. B. in Form von Gold(I)-thiocyanatkomplexen, durchgeführt.

Die erfindungsgemäßen sauren Hexahydro-s-triazin-2-thione sind z. B. als bleichbeschleunigende Zusätze zu Bleich- oder Bleichfixierbädern bekannt. Es ist auch bekannt, daß sie in höherer Konzentration eine silberfixierende Wirkung zeigen. Sie sind bevorzugt hydrophil. Sie können der zu sensibilisierenden oder bereits sensibilisierten Emulsion zu irgendeinem Zeitpunkt zwischen der Fällung der Emulsion und ihrer Einbringung in den Gießansatz in Form einer wäßrigen Lösung zugegeben werden, also entweder zeitlich getrennt vor der Zugabe der Farbstoffe oder zusammen mit den Sensibilisierungsfarbstoffen. Es sind auch andere Zugabefolgen möglich.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger und wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, deren Silberhalogenidemulsion mit (a) Schwefel abgebenden und (b) Selen und/oder Tellur abgebenden Verbindungen gereift ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsion mit einer Verbindung der Formel (I) stabilisiert ist



worin

A eine saure Gruppe,

R ein aliphatisches Brückenglied mit 1 bis 5 C-Atomen,

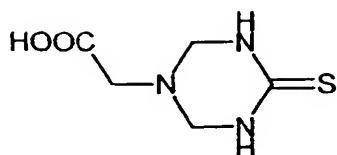
R₁ H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und

R₂ und R₃ unabhängig voneinander H oder CH₃ bedeuten.

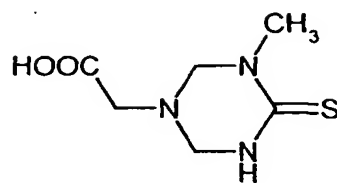
Vorzugsweise ist A eine Carbonsäure-, Sulfonsäure-, Phosphonsäure-, über O gebundene Phosphorsäure-, Acylsulfonyl-, Acylharnstoff oder Sulfonylharnstoffgruppe, besonders bevorzugt aber eine Carboxylgruppe.

R ist vorzugsweise eine geradkettige oder verzweigte, gegebenenfalls substituierte Alkylengruppe, insbesondere aber eine unsubstituierte C₁-C₄-Alkylengruppe.

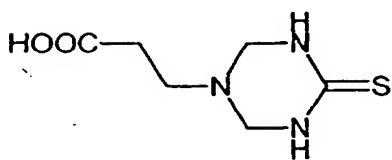
Geeignete Beispiele sind nachfolgend aufgeführt:



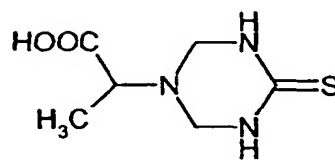
RST-1



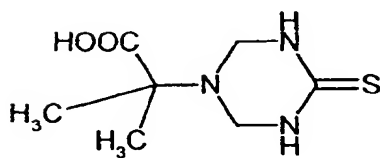
RST-2



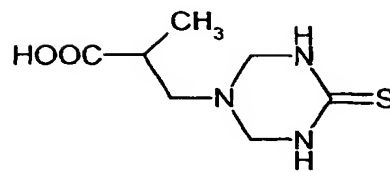
RST-3



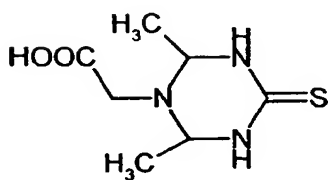
RST-4



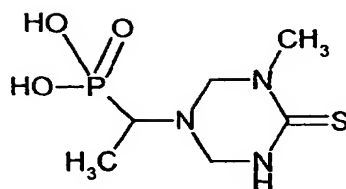
RST-5



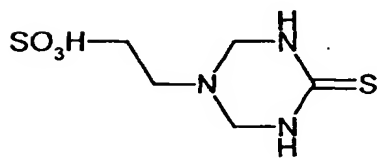
RST-6



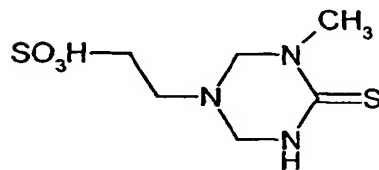
RST-7



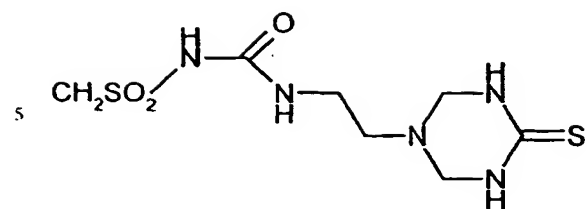
RST-8



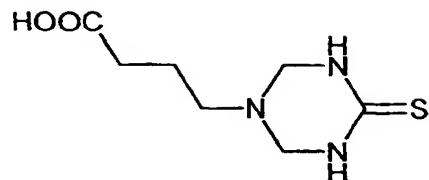
RST-9



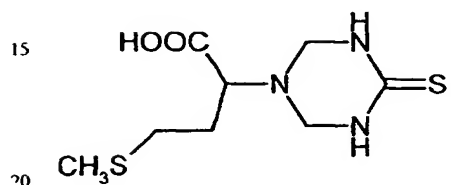
RST-10



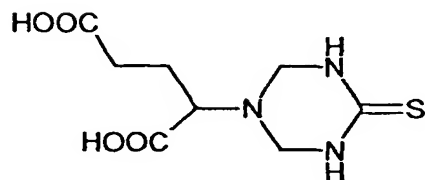
RST-11



RST-12



RST-13



RST-14

Als Selen- und Tellureifmittel kommen infrage:

- 25
- heterozyklische Selenone oder Tellurone, insbesondere Selenone,
 - tri- oder tetrasubstituierte oder cyclische Selen- oder Telluroharnstoffe;
 - Phosphanselenide oder -telluride mit drei Liganden, die über Kohlenstoff oder O oder N als Heteroatome mit dem
 - 30 Phosphoratom verbunden sind, insbesondere Triarylphosphanselenide;
 - Diaryldiselenide oder Diarylditelluride;
 - Arylselenoamide;
 - Isoselenazolone;
 - Arylselenocyanate mit einer polaren Gruppe;
 - zyklische Telluroether mit einem 5-8-gliedrigen Ring;
 - 35 - übergangsmetallorganische Telluride.

Geeignete Selen- und Tellureifmittel sind nachfolgend aufgeführt

40

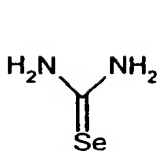
45

50

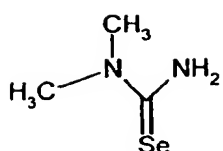
55

60

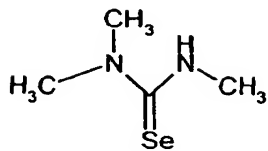
65



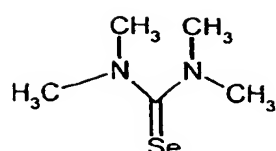
Se-1



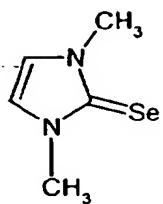
Se-2



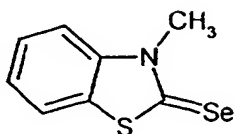
Se-3



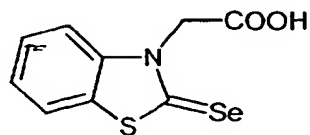
Se-4



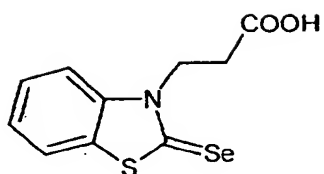
Se-5



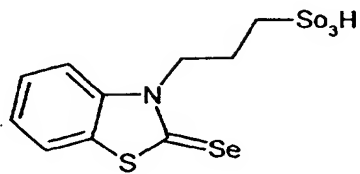
Se-6



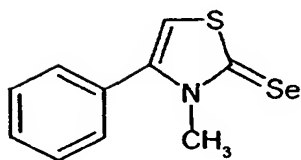
Se-7



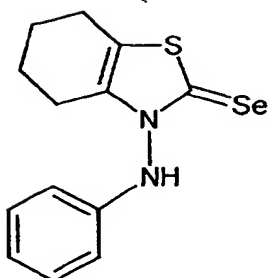
Se-8



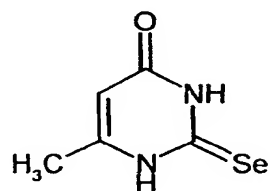
Se-9



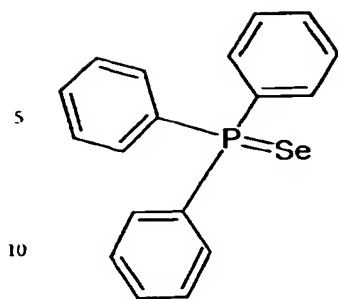
Se-10



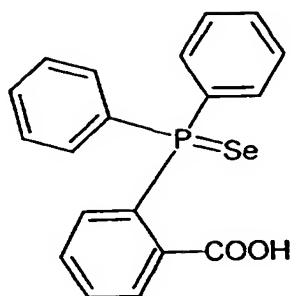
Se-11



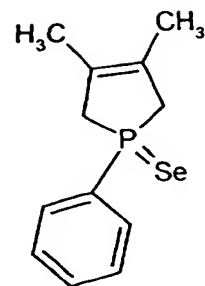
Se-12



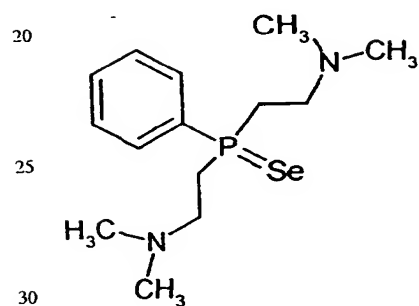
Se-13



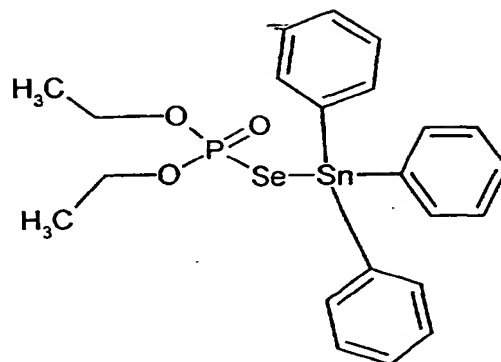
Se-14



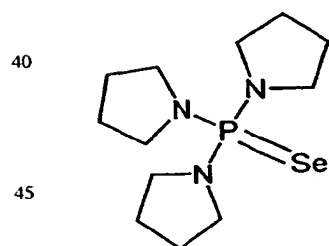
Se-15



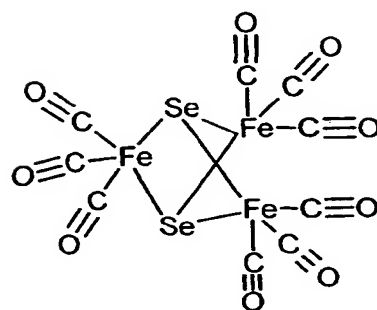
Se-16



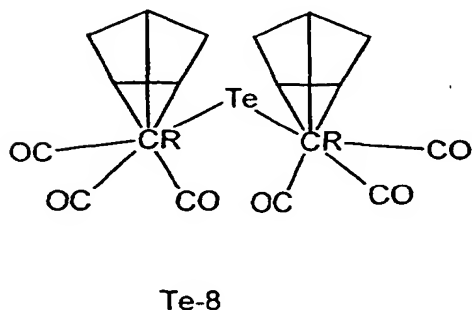
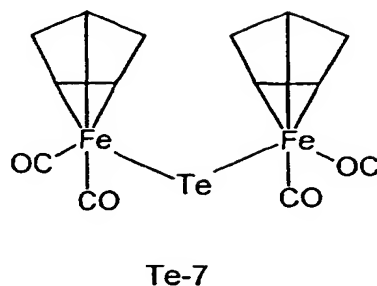
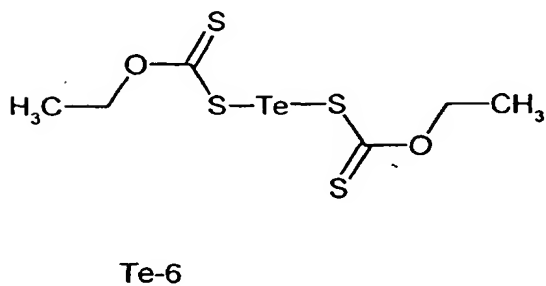
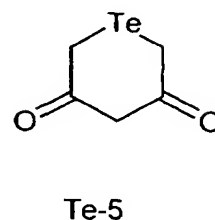
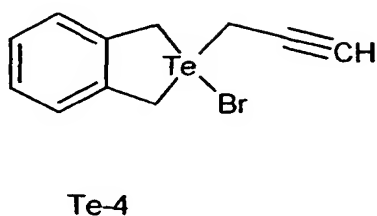
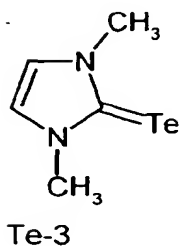
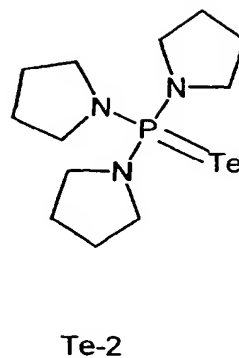
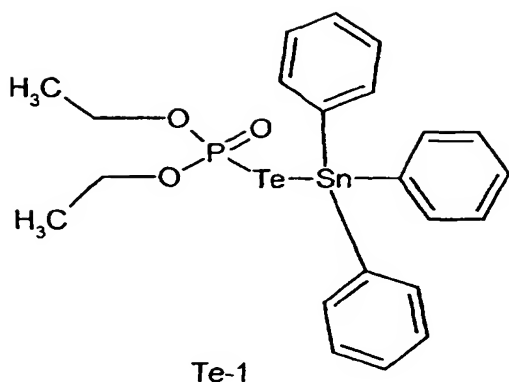
Se-17



Se-18



Se-19



Die Verbindungen der Formel (I) werden insbesondere in einer Menge von 10^{-9} bis 10^{-3} mol/mol Silberhalogenid, vorzugsweise 10^{-6} bis 10^{-4} mol/mol Silberhalogenid eingesetzt.

Spektral sensibilisierende Farbstoffe, die mit Vorteil in Gegenwart der erfindungsgemäßen sauren Hexahydro-s-triazin-2-thion-Verbindungen verwendet werden können, sind in allen üblichen Sensibilisatorklassen zu finden, vorzugsweise jedoch in der Reihe der Monomethin-, Trimethin- und Pentamethincyaninfarbstoffe. Beispiele für diese Farbstoffe sind in Th. James, The Theory of the Photographie Process, 3. Auflage (Macmillan 1966), Seiten 198-228, beschrieben.

Die Farbstoffe können Silberhalogenid für den gesamten Bereich des sichtbaren Spektrums und darüberhinaus auch für den Bereich des Infrarot sensibilisieren. Besonders bevorzugte Farbstoffe sind die Mono-, Tri- und Pentamethincyanine der Benzoxazol-, der Benzimidazol-, Benzthiazol-, Naphthoxazol-, Naphthiazol- oder Benzoselenazolreihe, die jeweils in den Benzolringen weitere Substituenten oder weitere Ringe oder Ringsysteme als Substituenten oder in annellierter Form tragen können, unter den Pentamethincyaninen weiterhin solche, deren Methinteil Bestandteil eines teilweise ungesättigten Ringes ist. Die Farbstoffe können kationisch, in Form von Betainen oder Sulfobetainen ungeladen oder anionisch sein.

Die chemische Reifung kann mit besonderen Vorteilen in Gegenwart der erfindungsgemäßen sauren Hexahydro-s-triazin-2-thion-Verbindungen und der Sensibilisierungsfarbstoffe durchgeführt werden. Die bevorzugt eingesetzten Mengen an Farbstoff werden dadurch im allgemeinen nicht geändert.

Das verwendete Silberhalogenid kann aus Silberchlorid, Silberbromid, Silberchloridbromid in frei wählbarer Zusammensetzung, Silberbromid-iodid sowie Silberbromidchlorid-iodid bestehen, es kann auch epitaktische Aufwachungsformen von Silberchlorid auf Silberiodid oder von Silberiodid auf Silberchlorid oder Silberbromidchlorid aufweisen, die Kristalle können in sich homogen oder zonenförmig inhomogen sein, es können einfache Kristalle oder, einfach oder mehrfach verzwilligte Kristalle sein. Die Emulsionen können aus überwiegend kompakten, überwiegend stäbchenförmigen oder überwiegend blättchenförmigen Kristallen bestehen, sie können auch epitaxiale Aufwachungen enthalten.

Im Fall blättchenförmiger Kristalle sind solche mit einem Aspektverhältnis oberhalb 3 : 1 bevorzugt, solche mit einem Nachbarkantenverhältnis nahe 1 besonders bevorzugt.

Die Emulsionskristalle können ferner mit bestimmten Fremdionen dotiert sein, die die Gradationsform oder den Schwarzschild-Effekt beeinflussen, bzw. die Stabilität des Latentbildes verbessern, insbesondere mit komplex gebundenen mehrwertigen Übergangsmetallkationen, zum Beispiel mit Hexacyanoferrat(II)-ionen, Hexacyanoruthenat(II)-ionen oder mit Edelmetallkationen, die dreiwertig sind und eine oktaedrische Ligandenumgebung aufweisen, zum Beispiel mit Ruthenium(III)-, Rhodium(III)-, Osmium(III)- oder Iridium(III)-salzen, wobei die Funktion der Fremdionendotierung im wesentlichen über die einer reinen Gitterstörung hinausgeht und auf den Einbau von sogenannten flachen Elektronenfallen zielt.

Die Emulsionen können weitgehend homodispers oder heterodispers ausgelegt sein, sie können dementsprechend durch konventionelle Fällung, durch ein- bis mehrfachen Doppeleinlauf oder mit dem Verfahren der Mikratumlösung hergestellt werden. Es kann sich auch um sogenannte Konvertemulsionen handeln.

Die Emulsionen können darüberhinaus mit Reduktionsreifeffekten sensibilisiert sein. Die Reduktionsreifung kann auch im Zug der Fällung der Emulsionskristalle in der Tiefe des Kristalls aufgebaut werden, wobei die Reduktionsreifeffekte beim weiteren Wachstum der Kristalle überdeckt werden. Als Reduktionsreifeffekte können zweiwertige Zinnverbindungen, Phosphantelluride, N-Arylhydrazide, Salze der Formamidin-C-sulfinsäure, Boranate oder andere komplexe Hydride, aber auch makrozyklische Polyamine und daraus hergestellte Metallkomplexe, verwendet werden. Organisch lösliche, rasch und vollständig am Silberhalogenid adsorbierbare Reduktionsreifeffekte sind bevorzugt.

Die Stabilisierung spektral sensibilisierter Emulsionen, die mit Schwefel, Selen und Gold gereift sind, wird durch die Verbindungen der Formel (I) in Kombination mit der Langzeitstabilisierung farbfotografischer Materialien durch Palladium(II)-Verbindungen besonders wichtig.

Beispiele für farbfotografische Materialien sind Farbnegativfilme, Farbumkehrfilme, Farbpositivfilme, farbfotografisches Papier und farbumkehrfotografisches Papier. Eine Übersicht findet sich in Research Disclosure 37038 (1995) und Research Disclosure 38957 (1996).

Die fotografischen Materialien bestehen aus einem Träger, auf den wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aufgebracht ist. Als Träger eignen sich insbesondere dünne Filme und Folien. Eine Übersicht über Trägermaterialien und auf deren Vorder- und Rückseite aufgetragene Hilfsschichten ist in Research Disclosure 37254, Teil 1 (1995), S. 285 und in Research Disclosure 38957, Teil XV (1996), S. 627 dargestellt.

Die farbfotografischen Materialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rottempfendliche, grünempfindliche und blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls Zwischenschichten und Schutzschichten.

Je nach Art des fotografischen Materials können diese Schichten unterschiedlich angeordnet sein. Dies sei für die wichtigsten Produkte dargestellt:

Farbfotografische Filme wie Colornegativfilme und Colorumkehrfilme weisen in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger 2 oder 3 rottempfendliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten, 2 oder 3 grünempfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten und 2 oder 3 blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten auf. Die Schichten gleicher spektraler Empfindlichkeit unterscheiden sich in ihrer fotografischen Empfindlichkeit, wobei die weniger empfindlichen Teilschichten in der Regel näher zum Träger angeordnet sind als die höher empfindlichen Teilschichten.

Zwischen den grünempfindlichen und blauempfindlichen Schichten ist üblicherweise eine Gelbfilterschicht angebracht, die blaues Licht daran hindert, in die darunter liegenden Schichten zu gelangen.

Die Möglichkeiten der unterschiedlichen Schichtanordnungen und ihre Auswirkungen auf die fotografischen Eigenschaften werden in J. Inf. Rec. Mats., 1994, Vol. 22, Seiten 183-193 und in Research Disclosure 38957 Teil XI (1996), S. 624 beschrieben.

Farbfotografisches Papier, das in der Regel wesentlich weniger lichtempfindlich ist als ein farbfotografischer Film, weist in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger üblicherweise je eine blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht, eine grünempfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht und eine rottempfendliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht auf; die Gelbfilterschicht kann entfallen.

Abweichungen von Zahl und Anordnung der lichtempfindlichen Schichten können zur Erzielung bestimmter Ergebnisse vorgenommen werden. Zum Beispiel können alle hochempfindlichen Schichten zu einem Schichtpaket und alle niedrigempfindlichen Schichten zu einem anderen Schichtpaket in einem fotografischen Film zusammengefaßt sein, um die Empfindlichkeit zu steigern (DE-25 30 645).

Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörner und Farbkuppler.

Angaben über geeignete Bindemittel finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 2 (1995), S. 286 und in Research Disclosure 38957, Teil II.A (1996), S. 598.

Angaben über geeignete Silberhalogenidemulsionen, ihre Herstellung, Reifung, Stabilisierung und spektrale Sensibilisierung einschließlich geeigneter Spektralsensibilisatoren finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 3 (1995), S. 286, in Research Disclosure 37038, Teil XV (1995), S. 89 und in Research Disclosure 38957, Teil V.A (1996), S. 603.

Fotografische Materialien mit Kameraempfindlichkeit enthalten üblicherweise Silberbromidiodidemulsionen, die ge-

gebenenfalls auch geringe Anteile Silberchlorid enthalten können. Fotografische Kopiermaterialien enthalten entweder Silberchloridbromidemulsionen mit bis 80 mol-% AgBr oder Silberchloridbromidemulsionen mit über 95 mol-% AgCl.

Angaben zu den Farbkupplern finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 4 (1995), S. 288, in Research Disclosure 37038, Teil II (1995), S. 80 und in Research Disclosure 38957, Teil X.B (1996), S. 616. Die maximale Absorption der aus den Kupplern und dem Farhentwickleroxidaionsprodukt gebildeten Farbstoffe liegt vorzugsweise in den folgenden Bereichen: Gelbkuppler 430 bis 460 nm, Purpurkuppler 540 bis 560 nm, Blaugrünkuppler 630 bis 700 nm.

In farbfotografischen Filmen werden zur Verbesserung von Empfindlichkeit, Körnigkeit, Schärfe und Farbtrennung häufig Verbindungen eingesetzt, die bei der Reaktion mit dem Entwickleroxidaionsprodukt Verbindungen freisetzen, die fotografisch wirksam sind, z. B. DIR-Kuppler, die einen Entwicklungsinhibitor abspalten.

Angaben zu solchen Verbindungen, insbesondere Kupplern, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 5 (1995), S. 290, in Research Disclosure 37038, Teil XIV (1995), S. 86 und in Research Disclosure 38957, Teil X.C (1996), S. 618.

Die meist hydrophoben Farbkuppler, aber auch andere hydrophobe Bestandteile der Schichten, werden üblicherweise in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln gelöst oder dispergiert. Diese Lösungen oder Dispersionen werden dann in einer wäßrigen Bindemittelösung (üblicherweise Gelatinelösung) emulgiert und liegen nach dem Trocknen der Schichten als feine Tröpfchen (0,05 bis 0,8 µm Durchmesser) in den Schichten vor.

Geeignete hochsiedende organische Lösungsmittel, Methoden zur Einbringung in die Schichten eines fotografischen Materials und weitere Methoden, chemische Verbindungen in fotografische Schichten einzubringen, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 6 (1995), S. 292.

Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxidaionsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung verhindern.

Geeignete Verbindungen (Weißkuppler, Scavenger oder EOP-Fänger) finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 7 (1995), S. 292, in Research Disclosure 37038, Teil III (1995), S. 84 und in Research Disclosure 38957, Teil X.D (1996), S. 621 ff.

Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandhalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D_{Mit}-Farbstoffe, Weichmacher (Latex), Biocide und Zusätze zur Verbesserung der Kuppler- und Farbstoffstabilität, zur Verringerung des Farbschleiers und zur Verringerung der Vergilbung und anderes enthalten. Geeignete Verbindungen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 8 (1995), S. 292, in Research Disclosure 37038, Teile IV, V, VI, VII, X, XI und XIII (1995), S. 84 ff und in Research Disclosure 38957, Teile VI, VIII, IX und X (1996), S. 607 und 610 ff.

Die Schichten farbfotografischer Materialien werden üblicherweise gehärtet, d. h., das verwendete Bindemittel, vorzugsweise Gelatine, wird durch geeignete chemische Verfahren vernetzt.

Geeignete Härtersubstanzen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 9 (1995), S. 294, in Research Disclosure 37038, Teil XII (1995), Seite 86 und in Research Disclosure 38957, Teil II.B (1996), S. 599.

Nach bildmäßiger Belichtung werden farbfotografische Materialien ihrem Charakter entsprechend nach unterschiedlichen Verfahren verarbeitet. Einzelheiten zu den Verfahrensweisen und dafür benötigte Chemikalien sind in Research Disclosure 37254, Teil 10 (1995), S. 294, in Research Disclosure 37038, Teile XVI bis XXIII (1995), S. 95 ff und in Research Disclosure 38957, Teile XVIII, XIX und XX (1996), S. 630 ff zusammen mit exemplarischen Materialien veröffentlicht.

Beispiele

Beispiel 1

Hochempfindliche Emulsion mit tafelförmigen Kristallen (Alle Angaben in µmol Zusatz beziehen sich auf 1 mol AgNO₃)

Beispiel 1.1. (Vergleich)

Eine Silberbromid-iodidemulsion mit einem mittleren Korndurchmesser von 1,5 µm, entsprechend dem mittleren Durchmesser des flächengleichen Kreises, einem Aspektverhältnis von 7,5 und einem mittleren Iodidgehalt von 9 mol%, bezogen auf Gesamtsilber, wird mit

Tetrachlorgoldsäure (2 µmol),

Kaliumthiocyanat (250 µmol),

Natriumthiosulfat (6 µmol),

Triphenylphosphanselenid (4 µmol) und

2-Mercaptobenzthiazol (100 µmol) (nicht erfindungsgemäßer Stabilisator)

bis zum Empfindlichkeitsoptimum gereift.

Beispiel 1.2. (Vergleich)

Beispiel 1.1. wird wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß der nicht erfindungsgemäße Stabilisator 2-Mercaptobenzthiazol (100 µmol) nach der Reifung zugegeben wird.

Beispiel 1.3. (Erfindung)

Beispiel 1.1. wird wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß anstelle des 2-Mercaptobenzthiazols RST-1 (100 µmol) eingesetzt wird.

Beispiel 1.4. (Erfindung)

Beispiel 1.3. wird wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß der erfindungsgemäße Reifstabilisator RST-1 erst nach beendeter Reifung zugegeben wird.

Beispiel 1.5. (Vergleich)

Beispiel 1.1. wird wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß anstelle der genannten Reifmittelzusammensetzung folgendes Reifmittel eingesetzt wird:

Tetrachlorgoldsäure (2 µmol),
Kaliumthiocyanat (250 µmol),
Natriumthiosulfat (6 µmol),
Trispyrrolidinophosphantellurid (4 µmol) und
2-Mercaptobenzothiazol (100 µmol); (nicht erfindungsgemäßer Stabilisator).

Beispiel 1.6. (Vergleich)

Beispiel 1.5. wird wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß der nicht erfindungsgemäße Reifstabilisator 2-Mercaptobenzothiazol erst nach beendeter Reifung zugegeben wird.

Beispiel 1.7. (Erfindung)

Beispiel 1.5. wird wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß anstelle des 2-Mercaptobenzthiazols RST-2 (100 µmol) eingesetzt wird.

Beispiel 1.8. (Erfindung)

Beispiel 1.6. wird wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß der erfindungsgemäße Reifstabilisator RST-2 nach beendeter Reifung zugegeben wird.

Beispiel 1.9. (Erfindung)

Beispiel 1.1. wird wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß anstelle der genannten Reifmittelzusammensetzung folgendes Reifmittel eingesetzt wird:

Tetrachlorgoldsäure (2 µmol),
Kaliumthiocyanat (250 µmol),
Natriumthiosulfat (6 µmol),
N-Methylbenzothiazolselenon-2 (4 µmol) und
erfindungsgemäßer Stabilisator RST-6 (100 µmol).

Beispiel 1.10. (Erfindung)

Beispiel 1.9. wird wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß der erfindungsgemäße Reifstabilisator RST-6 erst nach beendeter Reifung zugegeben wird.

Herstellung von fotografischen Schichten

Die Emulsionen werden mit 100 µmol Hydroxy-methyl-tetraazainden stabilisiert und nach Zugabe eines Farbkuppleremulgates mit folgenden Aufträgen (in g pro m²) auf einen 120 µm starken substituierten Träger aus Cellulosetriacetat aufgetragen.

Blaugrünkuppler C-1	0,3
Triäthylphosphat	0,45
Gelatine	0,7
Emulsionen der Beispiele 1.1 bis 1.10 (jeweils g AgNO ₃)	0,85

Die einzelnen Bahnen wurden mit einer Schutzschicht folgender Zusammensetzung begossen und gehärtet:

Härter H-1	0,02
Gelatine	0,01

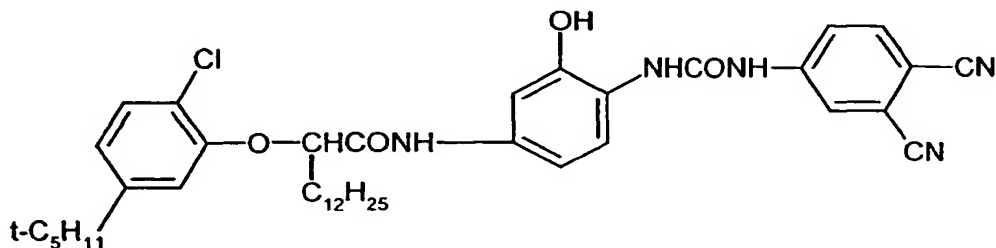
Die einzelnen Proben wurden sofort nach dem Beguß weiterverarbeitet. Sie wurden dazu hinter einem graduierten Graukeil mit Tageslicht belichtet und anschließend nach dem in "The British Journal of Photography" 1974, S. 597 beschriebenen Prozeß verarbeitet. Die Empfindlichkeiten wurden nach densitometrischer Vermessung jeweils bei Dichte 0,2 über D_{\min} in relativen ISO-Einheiten bestimmt. Die Empfindlichkeit von Versuch 1.1. wurde als 100 gesetzt.

Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle aufgeführt:

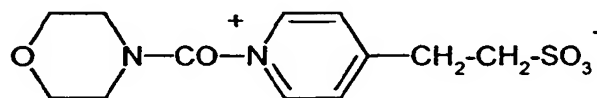
Emulsion	Zusatzmenge Reifestabilisator	Erfindung/ Vergleich	Empfind- lichkeit	D_{\min}
1.1.	2-Mercaptobenzothiazol	V	100	0,32
1.2.	2-Mercaptobenzothiazol	V	102	0,35
1.3.	RST-1	E	118	0,28
1.4.	RST-1	E	125	0,30
1.5.	2-Mercaptobenzothiazol	V	102	0,43
1.6.	2-Mercaptobenzothiazol	V	105	0,50
1.7.	RST-2	E	129	0,32
1.8.	RST-2	E	131	0,29
1.9.	RST-6	E	135	0,31
1.10.	RST-6	E	139	0,30

Die verwendeten Bausteine haben folgende Formeln:

C-1:



H-1



Beispiel 2

Emulsionen Em-2/1 bis 2/7

Es werden folgende Lösungen angesetzt:

Lösung 1:

7000 ml entionisiertes Wasser

600 g Gelatine

1,0 g 1-(3,6-Dithiaoctyl)harnstoff

Lösung 2:

7000 ml entionisiertes Wasser
1300 g Natriumchlorid

Lösung 3:

7000 ml entionisiertes Wasser
3000 g Silbernitrat

Emulsion 2.1.

Lösungen 2 und 3 werden im Lauf von 120 Minuten bei 60°C und bei einem pAg von 7,7 gleichzeitig unter intensivem Rühren zur Lösung 1 gegeben. Es wird eine Silberchloridemulsion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,90 µm erhalten. Das Verhältnis Gelatine zu Silber beträgt 0,18. Die Emulsion wird mit Polystyrolsulfonsäure geflockt, gewaschen und mit soviel Gelatine redispersiert, daß das Gelatine/Silber-Verhältnis 0,56 beträgt. Die Emulsion enthält 1 Mol Silberchlorid pro kg.

Anschließend wird bei einem pH von 4,5 mit 3,5 µmol KAuCl₄ und 1,5 µmol Na₂S₂O₃ pro mol Ag bei 60°C optimal gereift.

Nach der chemischen Reifung wird die Emulsion mit 300 µmol des Blausensibilisators BS-1 spektral sensibilisiert und mit 280 µmol 1-(3-Acetaminophenyl)-5-mercaptotetrazol stabilisiert.

Emulsion 2.2.

Unterscheidet sich von Emulsion 2.1. dadurch, daß bei der Reifung die Menge an KAuCl₄ auf 1,5 µmol, und die Menge an Na₂S₂O₃ auf 0,5 µmol pro mol Ag reduziert sind und zusätzlich 2,0 µmol des Selenreifmittels Se-14 eingesetzt werden.

Emulsion 2.3.

Unterscheidet sich von Emulsion 2.1. dadurch, daß bei der Reifung die Menge an KAuCl₄ auf 1,5 µmol, und die Menge an Na₂S₂O₃ auf 0,5 µmol pro mol Ag reduziert sind und zusätzlich 2,0 µmol des Selenreifmittels Se-14 und 200 µmol des erfindungsgemäßen Reifstabilisators RST-3 eingesetzt werden.

Emulsionen 2.4. bis 2.7.

Unterscheiden sich von 2.2. dadurch, daß bei der Reifung neben 2,0 µmol des Selenreifmittels Se-14 zusätzlich 200 µmol der erfindungsgemäßen Reifstabilisatoren RST-4, RST-9 und RST-14 eingesetzt werden.

Die sensibilisierten und stabilisierten Emulsionen 2.1 bis 2.7 werden jeweils dem Emulgat des Gelbkupplers GB-1 in Trikresylphosphat zugegeben und auf einen beidseitig mit Polyethylen beschichteten Schichtträger aus Papier aufgetragen.

Die vergossenen Einzelschichten enthalten pro m²

0,63 g AgNO₃,

1,38 g Gelatine,

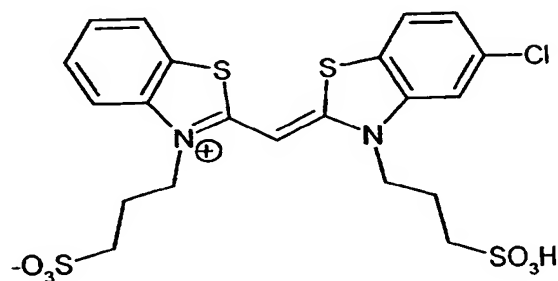
0,95 g Gelbkuppler GB-1

0,29 g Trikresylphosphat.

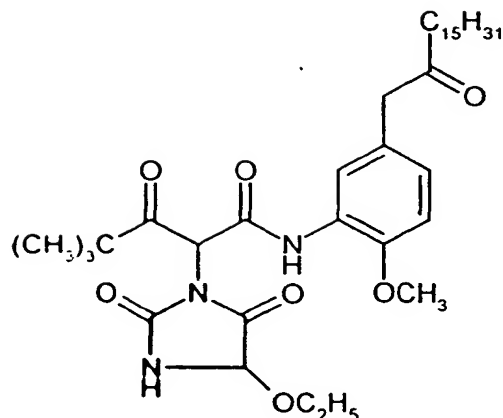
Das Material wird durch Auftragen einer Schutzschicht aus 0,2 g Gelatine und 0,3 g Härtungsmittel H-1 pro m² gehärtet. Proben davon werden bildmäßig hinter einem Verlaufskeil belichtet und nach dem Ektacolor RA-4 Prozeß verarbeitet.

Die verwendeten Bausteine haben folgende Formeln:

BS-1



GB-1



Die sensorischen Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt:

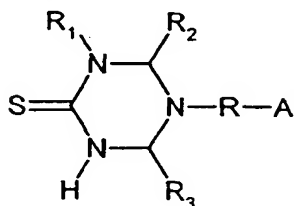
Emulsion	Selenmittel	Reifstabilisator	D_{\min}	log I.t	Vergleich/ Erfindung
Em-2.1.	-	-	0,115	1,000	V
Em-2.2.	Se-14	-	0,300	1,752	V
Em-2.3.	Se-14	RST-3	0,201	1,650	E
Em-2.4.	Se-14	RST-4	0,121	1,503	E
Em-2.5.	Se-14	RST-6	0,170	1,750	E
Em-2.6.	Se-14	RST-9	0,150	1,650	E
Em-2.7.	Se-14	RST-14	0,110	1,652	E

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß eine hohe Empfindlichkeit bei niedrigem Schleier nur mit der erfindungsgemäßen Kombination aus einem erfindungsgemäßen Selenreifmittel und einem erfindungsgemäßen polaren Reifstabilisator erzielt werden.

Bei Verwendung eines nicht erfindungsgemäßen Reifstabilisators werden dagegen zu hohe Minimaldichten erhalten.

Patentansprüche

1. Farbphotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger und wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, deren Silberhalogenidemulsion mit (a) Schwefel abgebenden und (b) Selen und/oder Tellur abgebenden Verbindungen gereift ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Silberhalogenidemulsion mit einer Verbindung der Formel (I) stabilisiert ist



(I),

worin

A eine saure Gruppe,

R ein aliphatisches Brückenglied mit 1 bis 5 C-Atomen,

R₁ H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und

R₂ und R₃ unabhängig voneinander H oder CH₃ bedeuten.

2. Farbphotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A eine Carbonsäure-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, über O gebundene Phosphorsäure-, Acylsulfonamid-, Acylhamstoff oder Sulfonyl-

harnstoffgruppe ist.

3. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A eine Carboxylgruppe und R eine C₁-C₄-Alkylengruppe ist.

4. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I) in einer Menge von 10⁻⁹ bis 10⁻³ mol/mol Silberhalogenid eingesetzt wird.

5. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Selen und/oder Tellur abgebende Verbindung aus den folgenden Klassen ausgewählt ist:

- heterozyklische Selenone oder Tellurone;
- tri- oder tetrasubstituierte oder cyclische Selen- oder Telluroharnstoffe;
- Phosphanselenide oder -telluride mit drei Liganden, die über Kohlenstoff oder O oder N als Heteroatome mit dem Phosphoratom verbunden sind;
- Diaryldiselenide oder Diarylditelluride;
- Arylselenoamide;
- Isoselenazolone;
- Arylselenocyanate mit einer polaren Gruppe;
- zyklische Telluroether mit einem 5-8-gliedrigen Ring;
- Übergangsmetallorganische Telluride.